

苑雯雯¹ 王霞¹ 高素莲² 孙晓艳² 范国兰² 王琛¹

山东地区三类典型制药企业的 VOCs 源成分谱及排放特征研究

摘要

制药行业因在提取等过程中使用有机溶剂排放大量挥发性有机物(VOCs)而备受关注.本研究在山东省选择化学合成、生物发酵、中药共三家制药企业开展了107种VOCs组分的监测和分析,并建立制药企业的VOCs源成分谱.研究表明:化学合成类和生物发酵类制药企业排放总质量浓度均超过20 mg/m³,中药制药企业的样品的平均质量浓度相对较小,为902.66 μg/m³.本研究所分析的107种组分中,以含氧挥发性有机物(OVOCs)为主,三家企业均超过75%,其中,化学合成制药类卤代烃物种的占比比较高.企业类型、生产环节、收集排放措施等是影响VOCs成分的重要因素.

关键词

挥发性有机物(VOCs);制药企业;源成分谱

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2020-08-30

资助项目 山东省自然科学基金(ZR2017LD0-10);齐鲁工业大学(山东省科学院)博士基金(2017BSHZ020);济南市重大科技民生专项(201807008)

作者简介

王琛(通信作者),女,博士,讲师,主要从事大气VOCs污染特征及来源解析.wangchen@qlu.edu.cn

1 齐鲁工业大学(山东省科学院)环境科学与工程学院,济南,250300

2 山东省济南生态环境监测中心,济南,250101

0 引言

VOCs(Volatile Organic Compounds,挥发性有机物)是臭氧和二次有机气溶胶生成的重要前体物质.近年来,山东省夏季的臭氧浓度不断攀升,且多个城市PM_{2.5}质量浓度超标时段中的有机气溶胶占比不断升高^[1].根据济南市生态环境局发布的数据^[2],2019年,济南市城区环境空气中臭氧作为首要污染物的天数占监测总天数的39.2%,与2018年相比,污染物浓度呈上升趋势.

VOCs来源广泛复杂,一些工业污染源具有典型的本地化特征.山东地区作为我国工业源排放量较大的省份^[3],工业和溶剂使用源的排放特征研究较为欠缺.近年来,山东省内制药行业发展迅速,2019年,有13家企业进入中国制药工业百强行列,数量居全国第一.因此开展典型制药行业VOCs排放的研究显得尤为必要.

近几年,研究者在珠三角、京津冀、长三角以及部分中西部城市进行了制药源VOCs排放特征研究^[4-7],分析了不同制药企业的排放特征,部分研究还尝试建立制药行业源成分谱.但上述研究并未考虑企业类型、生产工艺、有机溶剂使用、尾气处理装置的影响,研究结果也表明制药行业的排放特征组分具有显著差异.因此,对制药企业进行分类并开展以有组织、无组织、废水为排放单元的VOCs源成分谱研究具有现实意义.

本研究选取具有典型特征的三家不同类别的制药类企业(生物发酵制药、化学合成制药、中药制药)开展制药企业VOCs监测,获得各企业的VOCs浓度水平和物种组成特征,建立各企业基于不同的生产单元的有/无组织排放、有/无污水处理环节的VOCs源排放特征,并结合有/无组织排放量的占比,建立了各家企业的源成分谱.本研究可以对大气VOCs污染来源解析以及制药行业VOCs排放清单的建立提供重要的数据支撑.

1 材料和方法

1.1 三家企业简介

本研究于2019年7月,对三类制药企业的生产单元流程及厂区分布进行调研,企业1是生物发酵类企业,主要的工艺流程为菌种制

备、发酵、提取、烘干包装,主要产品为霉素、菌素等;企业2为提取类中药制药企业,主要生产过程包括备料、煎煮、浓酸醇沉、去醇收膏、配药、罐装等工序,产品为中药涂剂,且该企业目前无VOCs收集设施,主要以无组织排放为主;企业3为化学合成类制药,主要产品有肌苷、利巴韦林,主要产污工艺过程有酰化、烘干、冷凝和蒸馏。

1.2 样品采集

在企业1重要生产单元如发酵车间、板框车间、提取车间、烘干车间排放口开展有组织采样,在板框车间、桶区、罐区内部进行无组织采样;企业2在提取车间开展无组织采样;企业3在各排气筒开展有组织采样,在利巴韦林车间内部、罐区、危化仓库进行无组织采样。在企业1和企业3污水处理设施附近收集样品,采样数量以及企业处理措施等采样信息如表1所示。

三家企业无组织和污水处理设施样品的采集均使用不锈钢内表面硅烷化的SUMMA罐,体积为3.2 L,有组织排放采用烟枪安装硅烷化的过滤头接入采样罐厂内生产车间有组织排放点进行重复采样,部分无组织排放点位为单次采样。重复样品各VOCs组分偏差均在5%以下,因此所获样品能够代表该采样点位的VOCs特征。

1.3 VOCs分析方法

VOCs分析方法采用美国环境保护署建议的TO-14和TO-15法。样品空气进入Entech7200系统

低温预浓缩进行前处理后,经由色谱柱分离,再使用色谱与质谱联用仪器(GC-MS)对VOCs组分中的 $C_4 \sim C_{12}$ 组分进行定量,同时使用GC-FID氢火焰离子化检测器对 $C_2 \sim C_4$ 组分进行定量分析,测试的物种共计107种VOCs。分析过程进行严格的质量控制和质量保证程序。GC的柱箱初始温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,保持7 min;然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,保持5 min;再以 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持8 min,全程运行48 min。载气为高纯氮气(纯度 $>99.999\%$)。标气采用美国Specialty Gases公司的PAMS和TO15气体,内标为四种化合物气体(溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氘代氯苯、1-溴-4-氟苯),校准样品选取5个体积分数(1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 10×10^{-9} 、 20×10^{-9}),内标体积分数为 2×10^{-9} ,每个梯度测三次。大部分物种的检出限在 20×10^{-12} (体积分数)以下,大部分组分的测量精度在10%以内,整个实验结果准确可靠。由于污染源成分谱数据均要求以质量分数形式表现,因此将实验数据均转换为质量浓度,单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.4 综合源成分谱的构建方法

迅速识别基于生产工艺过程的VOCs排放特征,是掌握企业排放VOCs的重要基础,绘制源成分谱是明确行业排放的VOCs的重要方法。排放源的源成分谱一般是将监测到的同一污染源或者相似源的数据进行归一化处理建立的图表。由于制药企业内生产工艺众多,将数据算术平均建立谱图并不能很好地代表企业的污染排放特征。本文考虑不同生

表1 采样信息

Table 1 Sampling information

企业编号	排放形式	生产单元	处理装置	采样位置	样品数量
1	有组织	烘干	水膜+布袋+碱液等	各类车间收集处理设施出口	6
		板框过滤	二级碱液	板框车间收集处理设施出口	2
		提取	冷凝回收、吸附、碱液	提取车间收集处理设施出口	4
		发酵	碱液、等离子、芬顿等	发酵车间收集处理设施出口	5
	无组织	污水处理	碱液	收集入蓄热式焚烧炉(RTO)	2
		罐区	无	罐区区域内	1
2	无组织	提取	无	提取车间蒸煮废渣排放口	2
3	有组织	制剂	无	P1,P2排气筒(制剂车间)	2
		污水处理	水喷淋+活性炭吸附	P3排气筒(污水处理车间)	2
		车间综合排气筒	水喷淋+U光解+活性炭吸附;健康换气系统	P4,P5排气筒	4
	无组织	废水处理	水喷淋+活性炭吸附	废水处理设施排水口	1
		危化仓库	无	危化仓库内部	1
		罐区	无	罐区内任一点	1
		桶区	无	桶区内任一点	1

产单元的排放强度,引入排放量占比绘制总源成分谱图,将同一生产单元得到有组织和无组织排放量的占比数据进行加权平均,以质量分数的形式做出各生产单元的 VOCs 成分谱,同时,将各个生产单元进行加权平均,综合有组织和无组织排放量占比获得该企业 VOCs 源成分谱.企业 VOCs 源成分谱公式如下:

$$X_i = \frac{\sum_{j=1}^n K_{j1} \times C_{ij} + K_{j2} \times C_{ij}}{\sum_{j=1}^n K_{j1} \times C_j + K_{j2} \times C_j} \quad (1)$$

式中, K_{j1} 为该生产单元的有组织排放系数, K_{j2} 为该生产单元的无组织排放系数, C_{ij} 为 i 种组分的质量浓度, C_j 为该生产单元的总 VOCs 质量浓度, X_i 为 i 组分的质量分数.

2 数据分析

2.1 排放水平

图 1 为三家企业有组织、无组织、废水处理设施排放的总 VOCs 平均质量浓度.详细资料(略)显示,企业 3(化学合成类)的有组织排放以及总 VOCs 排放显著高于其他类别企业, VOCs 总质量浓度达到了 $49\ 184.7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 而企业 1(生物发酵)的总质量浓度为 $25\ 810.8\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 企业 2(中药)的 VOCs 总质量浓度则为 $902.66\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. 其中企业 1 中盐霉素烘干车间排放质量浓度达 $231\ 169.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其余的生产单元质量浓度范围为 $900\sim 29\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$. 企业 3 中各生产单元排放质量浓度均超 $10\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中最高为制剂车间, 质量浓度为 $189\ 836.6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, 这可能是由于企业 3 在酰化、提取等生产过程中使用了大量的乙醇、丙酮等有机溶剂所致.

由于企业 2 中药汤药的熬制无处理措施, 故无有组织及废水处理排放数据, 排放浓度也明显低于其他类别企业. 企业 1 和企业 3 均为有组织排放占比大于无组织排放. 其中企业 3 的排放场所为负压, 车间内的无组织排放通过收集装置可以快速抽出到有组织排放口进行处理再排放, 从而降低了 VOCs 无组织排放的质量浓度.

2.2 制药企业 VOCs 排放成分特征

表 2 中列出了医药制造行业中 VOCs 生产工艺过程中有组织、无组织、污水处理设施排放的特征 VOCs 组分. 医药制造企业各工艺环节的首要排放 VOCs 物种均含有乙醇、丙酮, 其中仅乙醇单个组分在企业 2(中药)总 VOCs 排放中占比达 52.38% (质量分数, 下同). 企业生产车间有组织与无组织之间也存在一定的差异. 由表 2 可知, 企业 1(发酵)有组织和无组织数据中, 除发酵车间和污水处理厂, 乙醇占比均超过总排放的 70% , 这与其生产过程中使用乙醇溶剂提取有关, 而发酵车间烷烃、芳香烃占比较高, 其中排放较大的物质为甲苯、丙酮等, 该类物质是发酵类制药企业在提取工艺过程中使用的材料. 企业 2(中药)乙醇排放量很大程度上取决于企业在生产工艺中使用乙醇消毒, 丙酮 (24.0%)、间/对二甲苯 (6.6%) 等也有较大贡献. 企业 3(化学合成)中丙酮、乙酸乙酯等为生产工艺中需要使用的有机溶剂, 卤代烃 1, 2-二氯乙烷 (37.32%) 和二氯甲烷 (5.59%) 排放占比较高. 从表 2 中的特征组分来看, 医药制造行业排放的 VOCs 废气和其生产工艺过程中使用的原辅材料以及制药过程中原药的挥发密切相关. 制药行业中提纯提取工艺大多使用乙醇、甲苯、丙酮等有机溶剂, 卤代烃在化学制药企业排放中具有较高贡献.

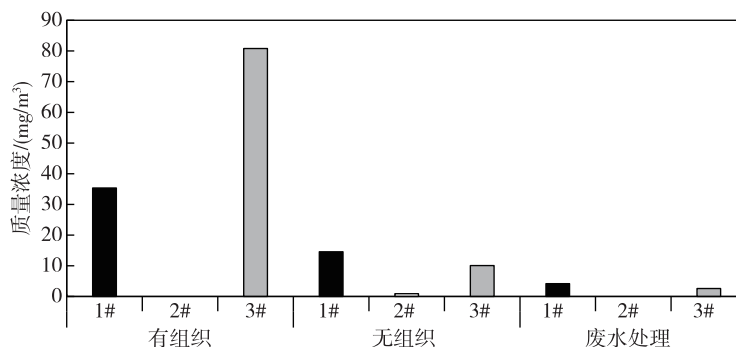


图 1 各企业有组织、无组织、废水处理设施排放的总 VOCs 质量浓度

Fig. 1 Mass concentration of total VOCs discharged from organized, unorganized and wastewater treatment facilities of 3 pharmaceutical enterprises

表 2 三家企业特征 VOCs 组分

Table 2 Characteristic VOC species discharged from 3 pharmaceutical enterprises

企业	生产工艺	排放形式	特征组分(质量分数)
1	生物发酵制药	有组织	乙醇(88.78%),2,3,4-三甲基戊烷(5.17%), 甲苯(2.11%),丙酮(1.71%),2-丁酮(0.41%)
		无组织	乙醇(85.78%),甲苯(4.69%),2-丁酮(4.02%), 丙酮(3.65%),异戊烷(0.80%)
		废水处理处 废气收集	甲苯(62.02%),乙烷(16.69%),乙醇(5.73%), 乙烯(5.68%),丙酮(3.66%)
2	中药制药	无组织	乙醇(52.38%),丙酮(24.02%),间/对二甲苯(6.58%), 正戊烷(5.45%),乙苯(3.30%)
		有组织	乙醇(88.74%),1,2-二氯乙烷(7.06%), 丙酮(2.08%),乙酸乙酯(0.50%),正戊烷(0.40%), 二氯甲烷(0.39%)
3	化学合成类制药	无组织	乙醇(89.27%),1,2-二氯乙烷(6.27%),丙酮(1.85%), 乙酸乙酯(0.95%),二氯甲烷(0.41%)
		废水处理处 废气收集	1,2-二氯乙烷(37.32%),丙酮(28.06%), 乙醇(16.83%),二氯甲烷(5.59%),正戊烷(4.50%)

通过分析各个企业的 VOCs 排放组成(图 2),可以看出,不同制药企业排放组成差异较大.总的来说,制药类企业 VOCs 排放中含氧挥发性有机物(Oxygenated Volatile Organic Compounds,OVOCs)占了很大比重,在企业的有组织和无组织排放的占比均超过 75%,但是在企业 1(生物发酵)废水处理中,芳香烃是排放比例最高的组分,占 62.5%,烷烃占比也达到了 18.9%;企业 3(化学合成)废水处理中,卤代烃是排放比例最高的组分,达到了 75.9%,这是由于企业 3 酰化工艺中使用了酰卤等作为原料.除 OVOCs 物种以外,企业 1 和企业 2 芳香烃和烷烃占比较高,主要集中于企业 1 的盐霉素发酵、烘干车间以及企业 2 提取车间,企业 3 中卤代烃排放比例较高.造成三家企业排放组分差异的原因有:一方面是由于三家企业生产工艺不同,原辅材料也不同,通过

调查可知,企业的 VOCs 排放有很大一部分来源是原辅材料的挥发以及有机溶剂的使用,如企业 2 在生产过程中大量使用乙醇用于消毒等;另一方面是三家企业甚至是不同生产单元的尾气处理措施不同,如企业 1 中提取车间的处理装置有乙醇冷凝回收装置、活性炭纤维吸附解析回收装置、活性炭吸附+布袋除尘+二级次氯酸钠喷淋,发酵车间仅有二级碱液一种处理装置,去除效率相对较低,造成企业与企业之间、车间与车间之间差异较为明显.企业 1 中盐霉素烘干车间排放质量浓度达 231 169.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其余的生产单元为 900~29 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.企业 3 中各生产单元排放质量浓度均超 10 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,最高的制剂车间达 189 836.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.文献[7]中,生产车间的排放以 OVOCs 为主,OVOCs 中乙醇(42.8%)、2-丁酮(8.9%)和乙酸乙酯(8.5%)有较大贡献.废

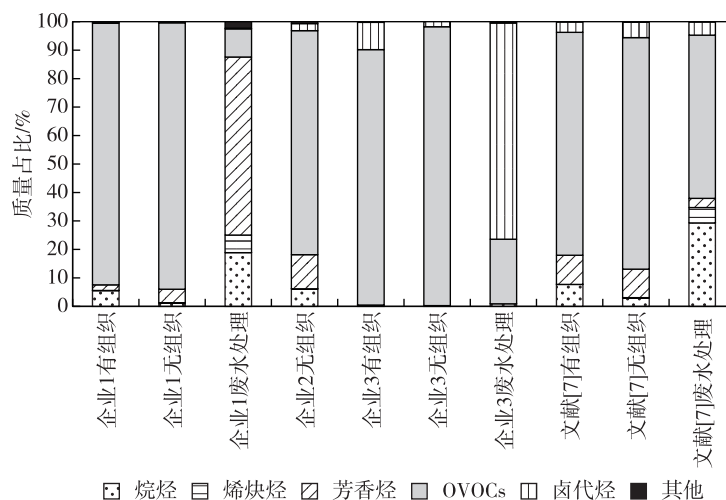


图 2 各企业样品的 VOCs 排放组成

Fig. 2 Composition of VOCs discharged from pharmaceutical factories

水处理的 VOCs 中烷烃有较大贡献,除去排放最高的乙醇(25.0%)和1,4-二恶烷(8.2%),贡献较大的几种组分均为烷烃,如2,3-二甲基丁烷(6.8%)和3-甲基戊烷(5.4%).

2.3 不同排放环节的 VOCs 源成分比较

图3为不同制药企业有组织、无组织和废水处理物种组成对比,物种信息如表3所示,本研究与文献[7]相关内容展开比较.由图3a和3b可知,本研

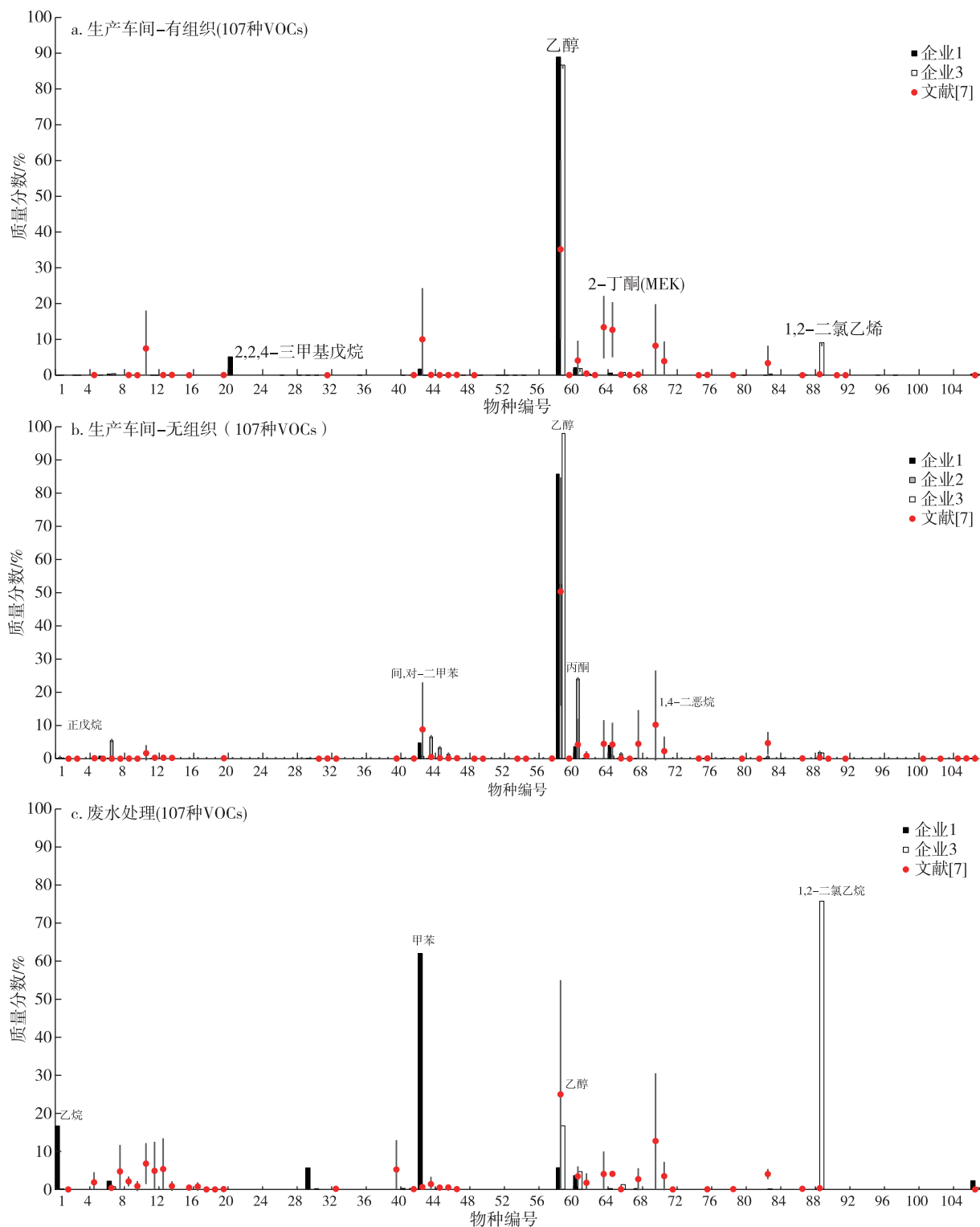


图3 各制药企业的 VOCs 组分比较

Fig. 3 Comparison of VOCs components among pharmaceutical enterprises

表3 VOCs 组分信息

Table 3 Summary of VOCs species

编号	组分名称	编号	组分名称	编号	组分名称	编号	组分名称
1	乙烷	28	正十一烷	55	对-甲乙苯	82	反-1,2-二氯乙烯
2	丙烷	29	正十二烷	56	间-二乙苯	83	1,1-二氯乙烷
3	异丁烷	30	乙烯	57	对-二乙苯	84	顺-1,2-二氯乙烯
4	正丁烷	31	丙烯	58	萘	85	三氯甲烷(氯仿)
5	环戊烷	32	1,3-丁二烯	59	乙醇	86	1,1,1-三氯乙烷
6	异戊烷	33	1-丁烯	60	丙烯醛	87	1,2-二氯乙烷
7	正戊烷	34	顺-2-丁烯	61	丙酮	88	四氯化碳
8	甲基环戊烷	35	反-2-丁烯	62	异丙醇	89	三氯乙烯
9	环己烷	36	异戊二烯	63	甲基叔丁基醚	90	1,2-二氯丙烷
10	2,2-二甲基丁烷	37	1-戊烯	64	醋酸乙烯酯(VA)	91	溴二氯甲烷
11	2,3-二甲基丁烷	38	顺-2-戊烯	65	2-丁酮(MEK)	92	顺-1,3-二氯丙烯
12	2-甲基戊烷	39	反-2-戊烯	66	乙酸乙酯	93	反-1,3-二氯丙烯
13	3-甲基戊烷	40	1-己烯	67	甲基丙烯酸甲酯	94	1,1,2-三氯乙烷
14	(正)己烷	41	乙炔	68	4-甲基-2-戊酮	95	二溴氯甲烷
15	甲基环己烷	42	苯	69	2-己酮(MBK)	96	四氯乙烯
16	2,3-二甲基戊烷	43	甲苯	70	1,4-二恶烷	97	1,2-二溴乙烷
17	2,4-二甲基戊烷	44	间/对二甲苯	71	四氢呋喃	98	氯苯
18	2-甲基己烷	45	乙苯	72	氟里昂 12	99	三溴甲烷
19	3-甲基己烷	46	邻-二甲苯	73	氯甲烷	100	1,1,2,2-四氯乙烷
20	正庚烷	47	苯乙烯	74	氟里昂 114	101	1,3-二氯苯
21	2,2,4-三甲基戊烷	48	1,2,3-三甲基苯	75	氯乙烯	102	氯苯
22	2,3,4-三甲基戊烷	49	1,2,4-三甲基苯	76	溴甲烷	103	1,4-二氯苯
23	2-甲基庚烷	50	1,3,5-三甲基苯	77	氯乙烷	104	1,2-二氯苯
24	3-甲基庚烷	51	异丙苯	78	氟里昂 11	105	1,2,4-三氯苯
25	正辛烷	52	间-甲乙苯	79	1,1-二氯乙烯	106	六氯丁二烯
26	正壬烷	53	正丙苯	80	氟里昂 113	107	二硫化碳
27	正癸烷	54	邻-甲乙苯	81	二氯甲烷		

究和文献[7]中,重要的 VOCs 排放组分均为 OVOCs,其他组分以及 OVOCs 中除乙醇外物种存在显著差异,企业 1(生物发酵)、2(中药)以及文献[7]中的芳香烃和烷烃排放比例较高,但是企业 3(化学合成)中是烷烃和卤代烃排放比例较高.这是由于企业 3 在生产过程中需要进行酰化反应,且企业 3 使用的有机溶剂不含甲苯等化合物.虽然企业 1 和企业 2 和文献[7]中重要 VOCs 种类相同,但是具体细化到 VOC 物种存在差异.文献[7]中 OVOCs 以乙醇(42.8%)、2-丁酮(8.9%)和乙酸乙酯(8.5%)等为主,本研究企业 1 中 OVOCs 以乙醇(87.5%)、甲苯(3.1%)、丙酮(2.8%)等为主,企业 2 中 OVOCs 以乙醇(52.4%)、丙酮(24.0%)、乙酸乙酯(0.8%)等为主,企业 3 中 OVOCs 以乙醇(88.1%)、丙酮(2.0%)、乙酸乙酯(0.1%)为主,可能是由于本研究企业乙醇回收装置效率低或者是乙醇作为其他

VOCs 替代物被更多使用.本研究三个企业的 VOCs 排放中,乙醇占比均超过 75%,甚至在企业 3 的无组织中乙醇占总 VOCs 排放的 89%.文献[7]中芳香烃以甲苯、间/对二甲苯为主,本研究企业 1 中的间/对二甲苯(0.03%)排放比例很低,企业 2 中乙苯(3.3%)有较大贡献.文献[7]中烷烃以 2,3-二甲基丁烷(4.6%)为主,本研究中企业 1 烷烃以 2,2,4-三甲基戊烷(2.8%)、异戊烷(0.42%)、正戊烷(0.23%)为主,企业 2 和企业 3 烷烃以正戊烷(5.45%,0.4%)为主.在图 3c 废水排放数据中,差异较为显著,文献[7]中总排放 VOCs 以 OVOCs 为主,而本研究企业 1 以芳香烃为主,企业 3 以卤代烃为主,不同研究的差异可能是不同生产工艺、原料以及末端处理设施不同造成的.因此要建立一个能够代表行业特征的源成分谱需要考虑更多更详细的企业生产信息.

2.4 制药行业本地化源成分谱

本研究测量了山东省基于各生产单元的制药企业 VOCs 源成分谱,将相同生产单元的排放样品取平均值,结合排放清单中该企业各生产单元的排放量数据,获得了本地制药企业基于生产单元的 56 种 PAMS 以及 107 种 VOCs 的源成分谱,如图 4 所示.由于不同源谱研究中所监测的 VOCs 组分数量不统一^[8-11],图 4a 仅统计 56 种 PAMS 组分建立谱图,不仅是考虑到有研究推荐使用 56 种 PAMS VOCs 作为源成分谱统一的组分^[12],也为了便于源解析模型输入.图 4b 统计了 107 种 VOCs 组分,即我国现有 VOCs 测量的 PAMS 和 TO15 标气中可检测的物种.

根据 2018 年排放清单,企业 1 年 VOCs 排放总量为 98.89 t,54.1% 为无组织排放,45.9% 为有组织排放.企业 3 于 2018 年共排放 VOCs 总量为 55.92 t,其中有组织废气占总量的 55.3%,无组织废气占总量的 44.7%.

如图 4a 所示,56 种 PAMS 组分中,生物发酵类制药企业 2,2,4-三甲基戊烷(52.5%)、甲苯(35.3%)、异戊烷(4.0%)、正戊烷(3.2%) 贡献较高,中药制药中以间/对二甲苯(36.2%)、正戊烷(30.0%)、乙苯(18.2%)、邻二甲苯(7.4%) 为主,化学合成类制药则除正戊烷(81.0%) 和乙烷(17.2%) 外,其余组分排放占比均低于 1%.图 4b 为本研究所分析 107 种 VOCs 组分排放质量分数谱图,其中 56 种 PAMS 组分在各企业排放占比依次为 7.1%、18.1%、0.5%,这不仅说明了研究尽可能多的 VOCs 组分的必要性,也说明了制药类企业 VOCs 排放中 OVOCs 以及卤代烃的重要贡献.OVOCs 中,三个企业主要组分均为乙醇、丙酮,企业 2 和企业 3 中乙酸乙酯贡献相对较大.因此针对制药企业应该着重开展 OVOCs、芳香烃、卤代烃物种的监测.

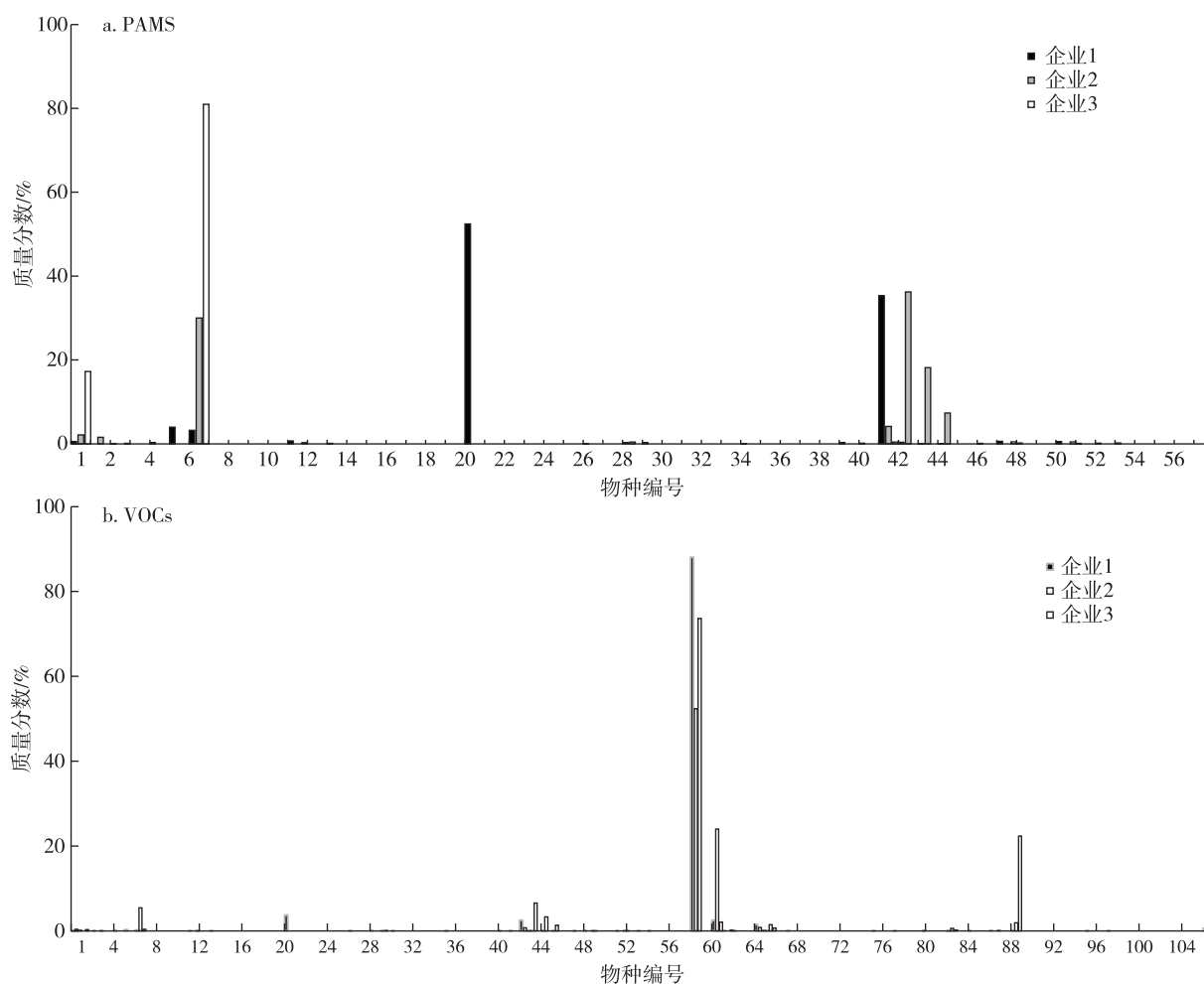


图 4 56 种 PAMS 和 107 种 VOCs 组分的本地制药行业源成分谱图

Fig. 4 Source profile of 56 PAMS (a) and 107 VOCs species (b) from local pharmaceutical enterprises

3 结论

1)不同企业 VOCs 排放总质量浓度存在明显差异,其中排放质量浓度最高的是化学合成制药类企业,中药制药企业 VOCs 排放质量浓度最低,为 $902.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2)三个制药企业生产车间 VOCs 排放均以 OVOCs 为主,其他组分则存在明显差异,生物发酵类企业中 OVOCs 以乙醇(87.5%)、丙酮(2.8%)等为主,其次为烷烃和芳香烃,以甲苯(3.1%)、2,2,4-三甲基戊烷(2.8%)、异戊烷(0.4%)为主。中药制药中 OVOCs 以乙醇(52.4%)、丙酮(24.0%)、乙酸乙酯(0.8%)等为主,其次为烷烃和芳香烃,以间/对二甲苯(6.6%)、正戊烷(5.5%)、乙苯(3.3%)为主。化学合成企业中 OVOCs 以乙醇(88.1%)、丙酮(2.0%)、乙酸乙酯(0.1%)为主,其次是卤代烃物种,以 1,2-二氯乙烷(19.3%)、二氯甲烷(0.3%)为主。

3)与其他研究建立的源谱比较发现,制药行业 VOCs 排放以 OVOCs 为主,其次为芳香烃类物种^[6-7,13],本研究制药行业中 OVOCs 以乙醇、丙酮、乙酸乙酯为主,但不同类别制药企业之间组分含量差异较大,这表明生产工艺和产品的变化造成了医药制造企业 VOCs 排放特征的变化。因此,制药行业的 OVOCs、芳香烃和卤代烃物种应被重点关注。

参考文献

References

- [1] 周松华,张扬,谭金峰.山东地区 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析研究进展[J].资源节约与环保,2020(6):135-137
ZHOU Songhua,ZHANG Yang,TAN Jinfeng.Progress in source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ in Shandong province[J].Resources Economization & Environmental Protection,2020(6):135-137
- [2] 济南市生态环境局.2019年济南市环境质量简报[R/OL].[2020-08-08].<http://jnepb.jinan.gov.cn/art/2020/4/30/art.10451.4292298.html>
Jinan Ecological Environment Bureau. Jinan environmental quality edition 2019[R/OL].[2020-08-08].<http://jnepb.jinan.gov.cn/art/2020/4/30/art.10451.4292298.html>
- [3] 韩东芳.山东×市大气污染源排放清单编制研究[D].济南:山东大学,2019
HAN Dongfang.Study on the compilation of air pollution source emission inventory in × city, Shandong province [D].Jinan:Shandong University,2019
- [4] 朱迪,周咪,龚道程,等.非提取类中药制药行业 VOCs 排放特征与控制对策研究[J].环境科技,2019,32(4):16-22
ZHU Di,ZHOU Mi,GONG Daocheng,et al.Studies on

- the emission characteristics and countermeasures of VOCs from non-extracted Chinese medicine industry[J]. Environmental Science and Technology,2019,32(4):16-22
- [5] 王东升,朱新梦,杨晓芳,等.生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与发展[J].环境科学,2019,40(4):1990-1998
WANG Dongsheng,ZHU Ximeng,YANG Xiaofang,et al.VOCs and odors control and development in pharmaceutical fermentation industry [J]. Environmental Science,2019,40(4):1990-1998
- [6] 邵弈欣.典型行业挥发性有机物排放特征及减排潜力研究[D].杭州:浙江大学,2019
SHAO Yixin.Study on emission characteristics and emission reduction potential of volatile organic compounds from typical industries [D]. Hangzhou: Zhejiang University,2019
- [7] 周子航,邓也,吴柯颖,等.成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱[J].环境科学,2019,40(9):3949-3961
ZHOU Zihang,DENG Ye,WU Keying,et al. Source profiles of VOCs associated with typical industrial processes in Chengdu [J]. Environmental Science,2019,40(9):3949-3961
- [8] Yuan B,Shao M,Lu S H,et al.Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment,2010,44(15):1919-1926
- [9] Zheng J Y,Yu Y F,Mo Z W,et al.Industrial sector-based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China[J].Science of the Total Environment,2013,456/457:127-136
- [10] 乔月珍.上海市机动车和涂料 VOCs 源成分谱及其大气反应活性研究[D].上海:华东理工大学,2011
QIAO Yuezhen.Study on composition spectrum and atmospheric reactivity of VOCs sources of motor vehicles and coatings in Shanghai[D].Shanghai:East China University of Science and Technology,2011
- [11] 莫梓伟,陆思华,李悦,等.北京市典型溶剂使用企业 VOCs 排放成分特征[J].中国环境科学,2015,35(2):374-380
MO Ziwei,LU Sihua,LI Yue,et al. Emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from typical solvent use factories in Beijing [J]. China Environmental Science,2015,35(2):374-380
- [12] 莫梓伟,牛贺,陆思华,等.长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征[J].环境科学,2015,36(6):1944-1951
MO Ziwei,NIU He,LU Sihua,et al. Process-based emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from paint industry in the Yangtze River Delta, China [J]. Environmental Science,2015,36(6):1944-1951
- [13] He Q S,Yan Y L,Li H Y,et al.Characteristics and reactivity of volatile organic compounds from non-coal emission sources in China [J]. Atmospheric Environment,2015,115:153-162

Source profiles of VOCs from three typical pharmaceutical enterprises in Shandong province

YUAN Wenwen¹ WANG Xia¹ GAO Sulian² SUN Xiaoyan² FAN Guolan² WANG Chen¹

1 School of Environmental Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250300

2 Jinan Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250101

Abstract The pharmaceutical industry has attracted much concern due to its large use of organic solvents and emission of VOCs (volatile organic compounds). In this study, 107 VOCs species from 3 kinds of pharmaceutical enterprises including chemical synthesis, biological fermentation, and traditional Chinese medicine are measured. The results showed that the total VOCs concentration was more than 20 mg/m³ for chemical synthesis and biological fermentation pharmaceutical enterprises, and was relatively small to be 902.66 μg/m³ for traditional Chinese medicine enterprise. Among the 107 VOCs species, the OVOCs (oxygenated volatile organic compounds) were dominant, which accounted for more than 75% of the VOCs discharged by pharmaceutical enterprises. Besides that, the proportion of halogenated hydrocarbon species was high for chemical synthesis pharmacy. Pharmaceutical methods, production process, collection and emission measures are important factors affecting VOCs composition.

Key words volatile organic compounds (VOCs); pharmaceutical enterprises; source profiles